

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 548.55; 681.7.068.2; 535-15

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

_____ Кружаев В.В.

«__» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.2.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

«Волоконно-оптическая система к ИК-Фурье спектрометру с алмазной
НПВО приставкой на основе световодов AgBr-(КРС-5)»

(Заключительный)

Зав.кафедрой

Марков В.Ф.

(подпись, дата)

Научный руководитель

Жукова Л.В.

(подпись, дата)

Исполнитель

Корсаков А.С.

(подпись, дата)

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Корсаков Александр Сергеевич/ Alexandr S. Korsakov
2. Аннотация: Разработан и изготовлен опытный образец волоконно-оптической системы к ИК-Фурье спектрометру с алмазной НПВО приставкой на основе световодов AgBr-(KPC-5). Преимущества этой системы связаны с расширенным диапазоном пропускания до 41,6 мкм (по сравнению с известными оптическими волокнами), увеличенной фотостойкостью, уменьшенными оптическими потерями на длине волны 10,6 мкм вследствие введения KPC-5 в решетку исходных галогенидов серебра. Предполагаемое использование результатов и продукции: в ИК-спектроскопии, где необходим онлайн мониторинг химических реакций и процессов при агрессивных условиях среды (производство удобрений, фармацевтическая и нефтехимическая промышленность).

The pre-production model of fiber-optical system for FTIR spectrometer with diamond ATR unit based on AgBr-(KRS-5) fibers was developed and manufactured. Advantages of AgBr-(KRS-5) system are concerned with transparence range, expanded up to 41,5 μm (in comparison with well-known optical fibers), increased photostability, reduced optical losses at 10,6 μm due to KRS-5 introduction into parental silver halide lattice. Prospective application of results and output: in IR spectroscopy, where the chemical reaction and process on-line monitoring is needed in aggressive ambient (fertilizer production, pharmaceutical and petrochemical industries).

3. Ключевые слова: кристалл твёрдых растворов галогенидов серебра, KPC - 5, инфракрасная спектроскопия, волоконный зонд, НПВО – призма / silver halide solid solution crystal, KRS – 5, infrared spectroscopy, fiber probe, ATR-prism
4. Тема отчета: «Волоконно-оптическая система к ИК-Фурье спектрометру с алмазной НПВО приставкой на основе световодов AgBr-(KPC-5)» / «Fiber-optical system for FTIR spectrometer with diamond ATR unit based on AgBr-(KRS-5) fibers»

Содержание

Введение	4
Волоконно-оптический зонд с чувствительным элементом «НПВО кристалл» на основе световодов AgBr – (КРС - 5)	5
Заключение	15
Библиографический список	16
Приложение	17

Введение

Целью данной работы являлось получить и исследовать волоконно-оптические системы для ИК – Фурье спектроскопии, пригодные для использования в тех условиях, где необходим онлайн мониторинг химических реакций и процессов при агрессивных условиях среды (производство удобрений, фармацевтическая и нефтехимическая промышленность).

Известные световоды на основе кристаллов TlBr-TlI (КРС-5) из-за рекристаллизации зерен разрушаются, поэтому галогенидсеребряные световоды на основе кристаллов системы AgCl-AgBr являются практически единственными для работы в средней и дальней ИК-области спектра (2-30 мкм). Однако их недостатком является светочувствительность, приводящая к ухудшению оптических свойств. В связи с этим нашим коллективом разработаны новые кристаллы на основе твердых растворов системы $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ($0,0 < x \leq 0,25$) [1,2] и $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$ ($0,0 < x \leq 0,35$). Проведены термодинамические исследования и построены диаграммы состояния этих систем. На основании разработанных кристаллов методом экструзии изготавливаются фотонные ИК-световоды нанокристаллической структуры для широкого применения [3-5].

Преимущества разработанных ИК-световодов, по сравнению с волокнами на основе кристаллов твердых растворов AgCl-AgBr , следующие: расширен диапазон спектрального пропускания до 45 мкм, до 10 раз повышена фотостойкость и радиационная прочность (что значительно увеличивает время эксплуатации, по сравнению с имеющимися мировыми аналогами), снижены оптические потери на длине волны 10,6 мкм за счет присутствия в составе ИК-световодов галогенидов одновалентного таллия. В силу применения одной и той же системы возможно из кристаллов вышеуказанных систем получить как одно - так и двухслойные ИК-световоды.

Благодаря указанным выше преимуществам эти системы становятся все более востребованными на европейском и американском рынках, в частности, в области ИК-Фурье спектроскопии. Широко используемые кварцевые световоды эффективны на 10-15 процентов, по сравнению с разработанными нами ИК-световодами, т.к. диапазон его пропускания ограничен ближним ИК-диапазоном, что позволяет получить информацию о превращениях далеко не всех известных веществ.

Применение в качестве чувствительного элемента зонда НПВО кристалл из материала CVD алмаз позволит расширить диапазон использования ИК - зонда в агрессивных средах.

Волоконно-оптический зонд с чувствительным элементом «НПВО кристалл» на основе световодов AgBr – (KPC - 5)

Переход к выращиванию твердых растворов кристаллов AgBr–(KPC-5) по сравнению с кристаллами AgBr-ТII, создал качественно новые предпосылки для получения световодов с уникальными свойствами, такими как более устойчивость к видимому излучению, низким коэффициентом объемного поглощения, высоким спектральным пропусканием в широкой области спектра и повышенной механической прочностью.

По физическому механизму распространение света в сердцевине световода можно разделить на два больших класса. Первый класс образуют PCF световоды, где свет удерживается в сердцевине из-за зеркального отражения от оболочки, которая изготовлена из кристаллов твердых растворов галогенидов серебра различного состава, то есть обладающих изменяющимся показателем преломления. В таком световоде оптическое излучение переносится с малым затуханием при длинах волн, лежащих в определенной области спектра, называемой фотонной запрещенной зоной (Band Gap, BG). В PCF световодах фотонные запрещенные зоны существуют с двумя типами периодических структур: одномерных (1D) в виде соосных цилиндрических слоев и двумерных (2D) в виде полых трубок. 1D световоды с фотонно-запрещенными зонами называются брэгговскими, а 2D – фотонно-кристаллическими световодами с запрещенными зонами (PCF, BG).

Кристаллы твердых растворов системы AgBr–(KPC-5) позволяют расширить диапазон пропускания до 41,6 мкм (по сравнению с известными оптическими волокнами), отличаются увеличенной фотостойкостью, уменьшенными оптическими потерями на длине волны 10,6 мкм и прочими следствиями введения KPC-5 в решетку исходных галогенидов серебра. Световоды, обладающие вышеперечисленными свойствами, приоритетны для использования не только в ИК-спектроскопии, но и в ИК-пирометрии, медицинских исследованиях, обработке материалов и в широком ряду других применений. В данном исследовании акцент смещен в сторону именно онлайн мониторинга химических процессов с использованием алмазной НПВО-приставки.

Первым этапом работы являлось моделирование основных параметров НПВО кристалла для ИК – зонда, результаты которого приведены в табл. 1. Расчёт проводился исходя из формы НПВО кристалла- усечённый конус.

Таблица 1

Расчёт основных параметров НПВО кристалла для ИК - зонда

угол отр окно θ	высота крепления	0,5	Угол отр. β	угол осн призмы α	Основание малое	Основание общее	H6	Hм	высота	Ход 2	H	окно
30	Rconst	0,85	30	60	0,638675135	2,977350269	1,106218	0,490748	1,596966	0,981495	0,283333333	1,133333
32	R	0,45	29	61	0,627154526	2,954309051	1,131417	0,531139	1,662556	1,002302	0,294415127	1,11117
34	α	60	28	62	0,615854716	2,931709432	1,158254	0,573332	1,731587	1,025285	0,304846159	1,090308
36			27	63	0,604762725	2,909525449	1,186914	0,617561	1,804475	1,050658	0,314663122	1,070674
38			26	64	0,593866294	2,887732589	1,217606	0,664093	1,881699	1,078665	0,323899692	1,052201
40			25	65	0,583153829	2,866307658	1,250577	0,713235	1,963812	1,109596	0,332586796	1,034826
42			24	66	0,572614343	2,845228685	1,286113	0,765343	2,051456	1,143788	0,340752853	1,018494
45			22,5	67,5	0,557106781	2,814213562	1,344975	0,85	2,194975	1,202082	0,352081528	0,995837
46			22	68	0,552013113	2,804026226	1,36628	0,880201	2,246481	1,223623	0,355624194	0,988752
48			21	69	0,541932018	2,783864035	1,411781	0,944021	2,355802	1,270305	0,362375571	0,975249
50			20	70	0,531985117	2,763970234	1,461617	1,012991	2,474608	1,322365	0,368698409	0,962603
52			19	71	0,522163807	2,744327613	1,516474	1,08795	2,604424	1,380629	0,37461136	0,950777
54			18	72	0,512459848	2,724919696	1,577189	1,169925	2,747114	1,446106	0,380131556	0,939737
56			17	73	0,502865341	2,705730681	1,644798	1,260177	2,904975	1,520048	0,385274719	0,929451
58			16	74	0,493372693	2,686745386	1,720595	1,360284	3,080879	1,604018	0,390055261	0,919889
60			15	75	0,483974596	2,667949192	1,806218	1,472243	3,278461	1,7	0,394486373	0,911027
62			14	76	0,474664001	2,649328003	1,903773	1,598617	3,502391	1,810546	0,398580107	0,90284
64			13	77	0,465434096	2,630868191	2,016017	1,742758	3,758775	1,938996	0,402347448	0,895305
66			12	78	0,456278281	2,612556562	2,146621	1,909131	4,055752	2,089804	0,405798376	0,888403
68			11	79	0,447190155	2,594380309	2,300594	2,103824	4,404418	2,269047	0,408941926	0,882116
70			10	80	0,43816349	2,576326981	2,484949	2,335356	4,820304	2,485234	0,411786238	0,876428
72			9	81	0,42919222	2,55838444	2,709813	2,616031	5,325844	2,750658	0,414338607	0,871323
74			8	82	0,420270417	2,540540835	2,990379	2,964302	5,954682	3,083762	0,416605516	0,866789
76			7	83	0,41139228	2,522784561	3,350521	3,409164	6,759685	3,513531	0,418592679	0,862815
78			6	84	0,402552118	2,505104235	3,830028	3,998936	7,828963	4,088274	0,420305067	0,85939
80			5	85	0,393744332	2,487488664	4,500518	4,82059	9,321108	4,894955	0,421746937	0,856506
82			4	86	0,384963406	2,469926812	5,505233	6,048064	11,5533	6,107502	0,422921852	0,854156
84			3	87	0,37620389	2,452407779	7,178398	8,08721	15,26561	8,131756	0,423832705	0,852335
88			1	89	0,358727532	2,417455065	20,55149	24,34082	44,8923	24,35565	0,424870511	0,850259

Конструкция ИК-зонда

Из монокристалла состава $\text{AgBr}-(\text{KPC-5})$ был получен методом экструзии поликристаллический световод предназначенный для сердцевины в двухслойном ИК-световоде, который в дальнейшем используется как рабочая часть в конструкции ИК- зонда.

Далее в таблице 2 приведены наименование и характеристики материалов используемых в конструировании ИК-зонда. Разработан и изготовлен корпус для волоконно-оптического зонда с алмазной НПВО-приставкой, включающий защитную оболочку, SMA-коннекторы и погружной элемент в рабочую среду. Защитные детали выполнены из не активных веществ по отношению к ИК - световоду нержавеющей стали (наружная защита) и фторопласта (внутренняя защита). Детали из нержавеющей стали способны выдерживать большие температуры и высокую агрессивность среды. В случае с фторопластом материал был выбран из-за простоты обработки и легкости изготовления мелких деталей, а также высокой устойчивости к агрессивным средам.

По расчётам (табл. 1) изготовлены 4 шт. конуса из CVD алмаза, имеющих спектр пропускания в ИК области спектра (рис.1). Из спектра (рис. 1) видно, что все 4 конуса имеют одинаковый спектр пропускания, что и было необходимо получить. Эскиз и внешний вид чувствительного элемента приведены на (рис. 2, 3.).

Таблица 2.

Комплекующие материалы волоконно-оптического зонда.

Комплекующие	Характеристики
ИК-световоды (2шт)	Состав оболочки: $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ Состав сердцевины $\text{AgBr}-(\text{KPC-5})$ $L=1\text{ м}$, $d_{\text{оболочки}}=1.5\text{ мм}$, $d_{\text{серд.}}=900\text{ мкм}$.
Внутренняя оболочка ИК-световода (2шт)	Материал: Тефлон $L=1\text{ м}$, $d_{\text{внутрен.}}=1.5\text{ мм}$, $d_{\text{наруж.}}=4\text{ мм}$
Конекторы SMA-905 (2шт)	Материал: Нержавеющая сталь. Вставлены во фторопластовые трубки. $L=29\text{ мм}$, $d_{\text{внутрен.}}=1.2\text{ мм}$, $d_{\text{наруж.}}=2\text{ мм}$
Внешняя оболочка	Материал: Нержавеющая сталь. Гибкий рукав.

	L=75 см, d=7 мм
Клей эпоксидный оптический	$T_{\text{затвердевания}}=100^{\circ}\text{C}$. Время затвердывания (t)= 5 мин. Масса (m)=1 г.
Разветвитель для внешней оболочки	2 входных отверстия с d=8 мм, 2 выходных отверстия с d=7 мм, угол развертки = 15°
Рабочая часть зонда	Материал: Нержавеющая сталь. L=25 см, $d_{\text{внутрен.}}=11$ мм, $d_{\text{наруж.}}=16$ мм Имеет резьбовое соединение M20x1.5
Втулка	Материал: Фторопласт. d=11 мм, с 2 отверстиями d=1.2 мм
Накидная гайка	Материал: Нержавеющая сталь. Внутренняя резьба M16x1.5
Чувствительный элемент	<p>Основа- Нержавеющая сталь с центрирующими цилиндрическими направляющими из керамики d=2.5 мм</p> <p>Материал чувствительного элемента CVD алмаз; Форма чувствительного элемента - усечённый конус:</p> <p>Основание нижнее : $\varnothing 2.98 \pm 0.1$ мм</p> <p>Основание верхнее : $\varnothing 1.13$ мм</p> <p>Высота : 1.60 ± 0.05 mm</p> <p>Плоскостность : N 2</p> <p>Шероховатость : < 5 нм Ra</p> <p>Показатель преломления 2,432 (на длине волны 0,5 мкм). dn/dt – не более $9,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Коэффициент поглощения в диапазоне 8-12 мкм и 3-5 мкм: не более $0,07 \text{ см}^{-1}$.</p> <p>Пропускание при толщине пластинки 1 мм в диапазоне 8-200 мкм – не менее 74%. Пропускание на длине волны 633 нм – не менее 64%.</p>
Термотрубки (2шт)	1. d=8 мм, L=40 мм 2. d=18 мм, L=55 мм

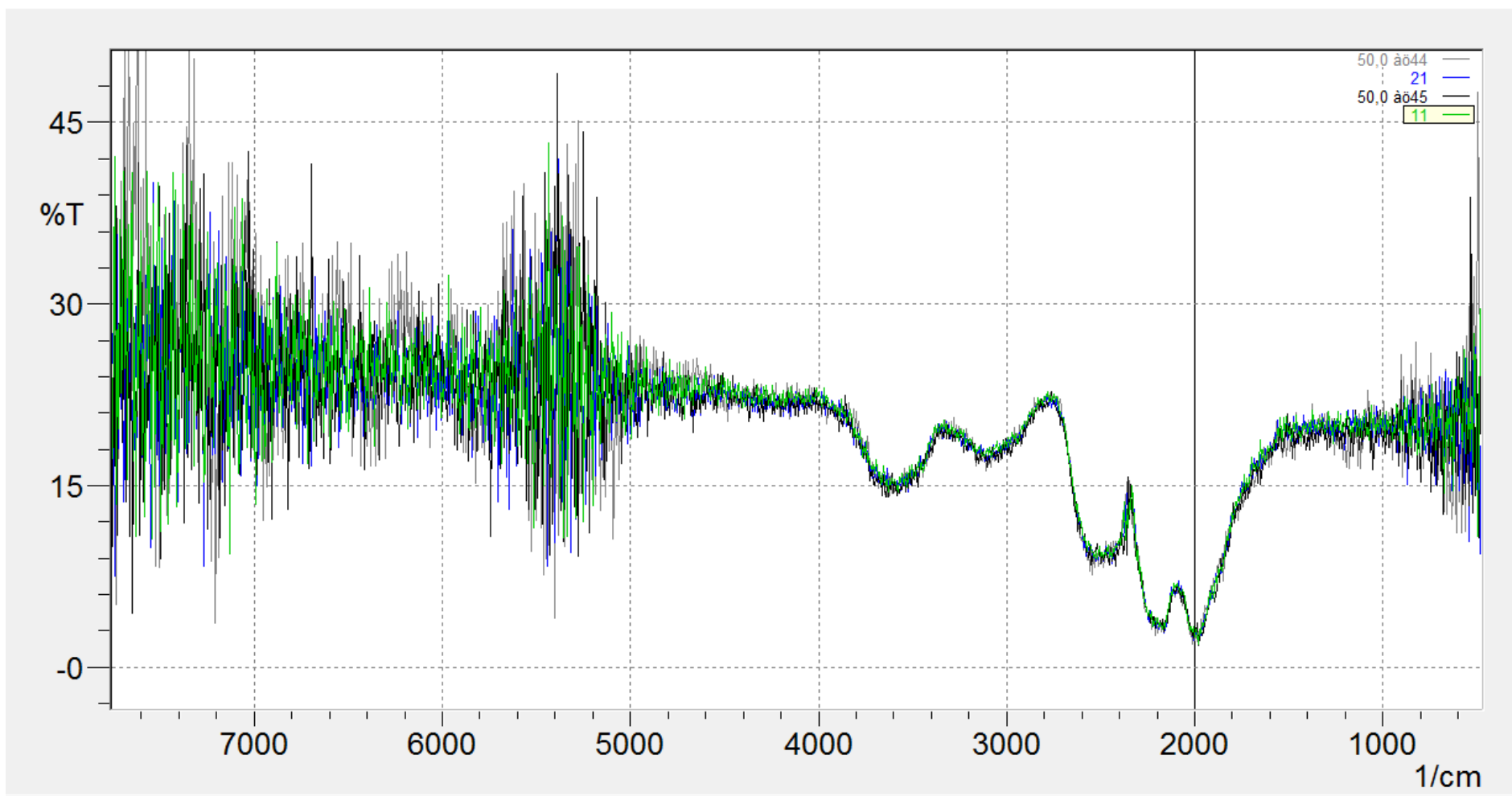


Рис.1 - ИК - спектры кристаллов чувствительного элемента CVD алмаз

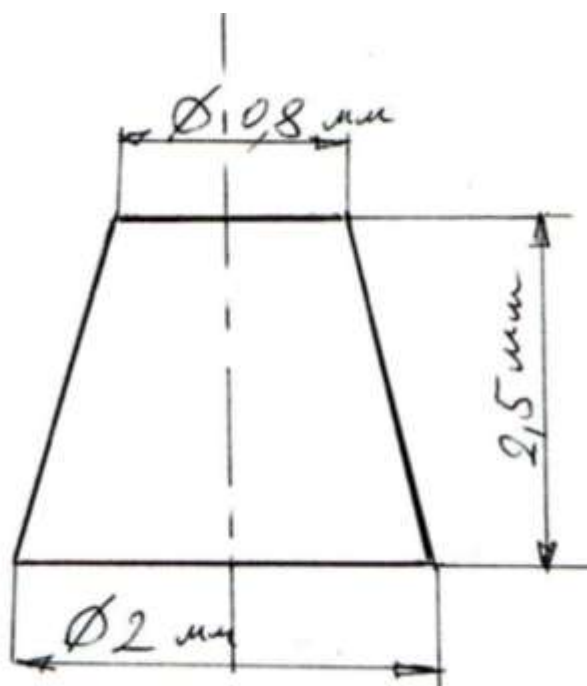


Рис 2. – Схема чувствительного элемента типа НПВО кристалл для ИК-зонда



Рис 3. – Внешний вид чувствительного элемента типа НПВО кристалл для ИК- зонда

Внешний вид опытного образца ИК - зонда с чувствительным элементом типа «НПВО призма» представлен на рис. 4. ИК – спектр этого зонда, снятый с помощью IRPrestige-21 (Shimadzu) приведён на рис. 5.

Проведена настройка волоконно-оптической приставки ('fiber coupler') к ИК-Фурье спектрометру IRPrestige-21 (Shimadzu), рабочий диапазон – 1,28 – 41,6 мкм, путем регулирования положения параболических зеркал. Также проведена настройка КРТ-детектора – позиционирование приемной площадки относительно выходного луча из fiber-coupler таким образом, чтобы обеспечить прием максимальной мощности аналитического сигнала, которая составляет 200 отн. ед.(делитель – KBr) и 125 отн. ед.(делитель CsI).



Рис. 4. Внешний вид ИК - зонда с чувствительным элементом типа «НПВО призма»

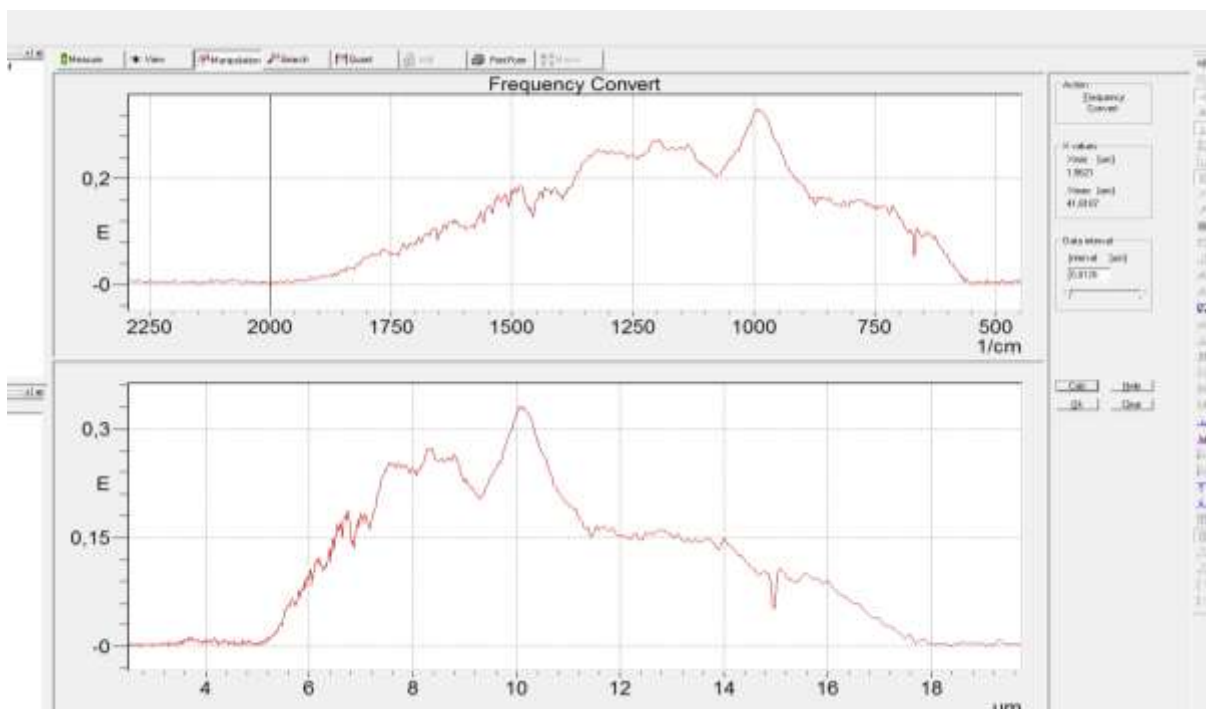


Рис. 5. Спектр ИК - зонда с чувствительным элементом типа «НПВО призма»

Определение ацетона в спирте методом ИК-спектроскопии с использованием оптоволоконного зонда

Проведены работы по определению возможности идентификации группы $C=O$ в жидких образцах при концентрациях менее 1%. Описание оборудования и условий проведения эксперимента представлены ниже.

Оборудование:

ИК-фурье спектрометр: IRPrestige-21 (Shimadzu)

Источник излучения: керамический глобар

Детектор: МСТ с охлаждением жидким азотом

Оптоволоконный зонд на основе галогенидов серебра с датчиком-петлей

Генератор осушенного воздуха в комплекте с компрессором

Условия проведения измерений:

Диапазон: $3000 - 700 \text{ см}^{-1}$

Разрешение: 4 см^{-1}

Количество сканов: 64

Методика эксперимента.

По заранее приготовленным растворам построена калибровочная кривая содержания ацетона в спирте (рис. 6). Построение кривой выполнили с помощью программного обеспечения спектрометра. Определение

концентрации вели по площади пика $C=O$ группы, который для разных условий и соединений стандартно лежит в диапазоне $1800 - 1600 \text{ см}^{-1}$: для данного эксперимента волновое число пика - 1707 см^{-1} , диапазон определения площади – $1787,955 - 1658,729 \text{ см}^{-1}$.

Эксперимент показал, что возможно определение содержания ацетона в спирте на уровне 0,1-0,5%. При этом программа прибора позволяет производить как качественное определение ацетона в спирте, так и количественное определение при указанных концентрациях.

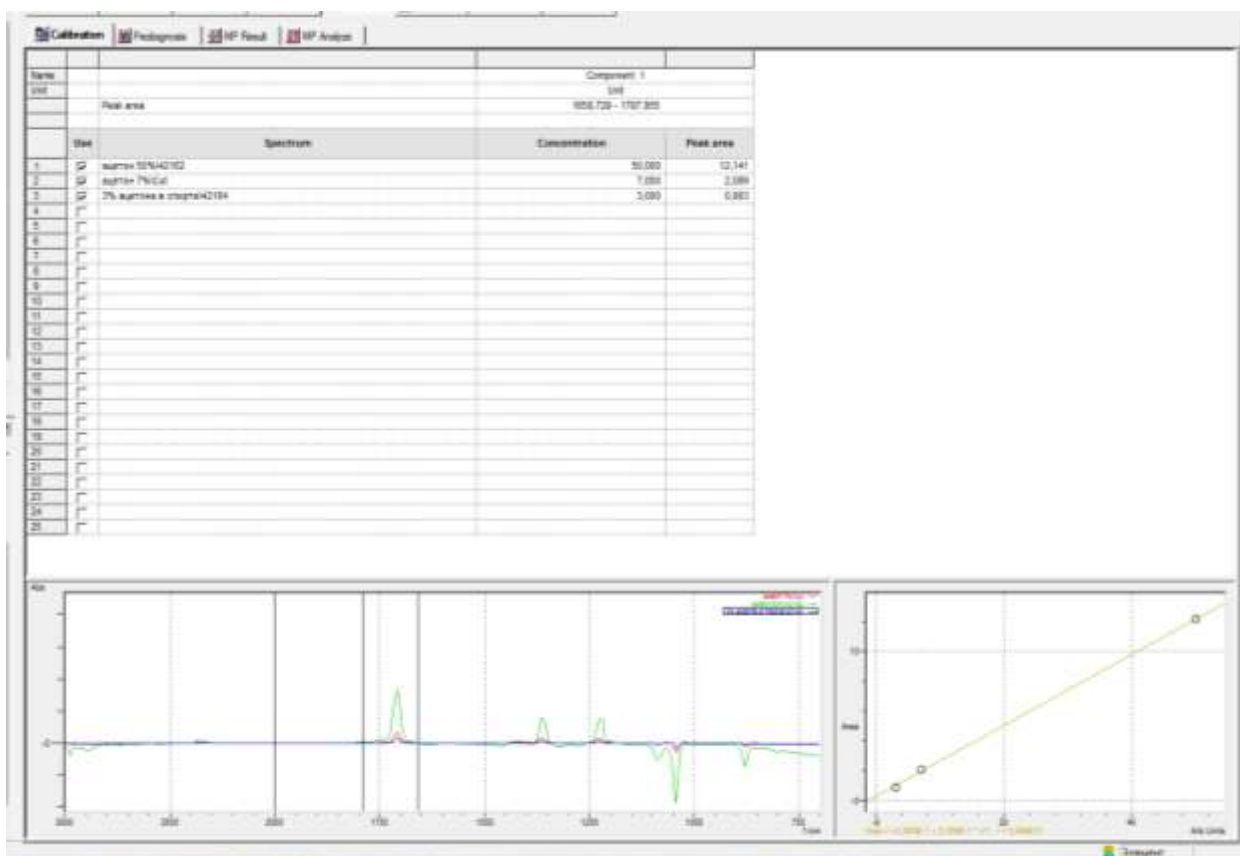


Рис. 6. Построение калибровочной кривой

Также были проведены исследования чувствительности ИК – зонда с элементом НПВО кристалл CVD алмаз на $C_8H_8Fe(CO)_3$ растворённом в этиловом спирте при малых концентрациях. Съёмка проводилась с использованием КРТ детектора, делитель луча KBr, диапазон съёмки $550-3000 \text{ см}^{-1}$. Максимальная энергия ВКГ на воздухе 51 Е, в этиловом спирте (фон) 38Е, шумы во всех измерениях 0,015 Е, что соответствует 0,4 %Т при относительном измерении пиков определяемого вещества. Результаты измерений приведены в таблице 3 и в приложении 1.

Таблица 3

Высота пика $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})$ растворённого в этиловом спирте в зависимости от концентрации

Концентрация $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})$ в этиловом спирте, моль/л	Высота пика на длине 2050 см^{-1} , %T	Высота пика на длине 1988 см^{-1} , %T
0,01	8	7,8
0,007	3,8	3,5
0,004	2,5	2,3

Заключение

1. Проведено исследование материала инфракрасного световода на основе кристаллов твердых растворов AgBr-(KPC-5) в диапазоне от 0,3 до 41,6 мкм. Выявлено пропускание световода длиной 1 м в диапазоне от 2 до 41,6 мкм. Оптические потери измерены на CO₂-лазере и составили 0,4 дБ/м. Получен двухслойный световод длиной 2 м с сохранением геометрии сечения диаметра сердцевины по всей длине световода (отклонение составило менее 3%). Исследования проведены на оптическом микроскопе Olympus BX51.

2. Проведена настройка волоконно-оптической приставки ('fiber coupler') к ИК-Фурье спектрометру IRPrestige-21 (Shimadzu), рабочий диапазон – 1,28 – 41,6 мкм, путем регулирования положения параболических зеркал. Также проведена настройка КРТ-детектора – позиционирование приемной площадки относительно выходного луча из fiber-coupler таким образом, чтобы обеспечить прием максимальной мощности аналитического сигнала, которая составляет 200 отн. ед. (делитель – KBr) и 125 отн. ед. (делитель CsI).

3. Разработана и изготовлена защитная оболочка для световода состава AgBr-(KPC-5) в зависимости от условий эксплуатации: температура от -200 до +200 °С, давление до 100 атм. Материал оболочки – полиэфирэфиркетон, фторопласт, титан ВТ-3, нержавеющая сталь (хирургическая). Адаптированы коннекторы стандарта SMA-905 под световоды диаметром 950 и 1150 мкм.

4. Проведен анализ различных форм НПВО-приставки, изучена зависимость количества нарушенных полных внутренних отражений от угла при основании оптического конуса, учитывая показатель преломления материала конуса (2,4) и класс обработки (14й класс).

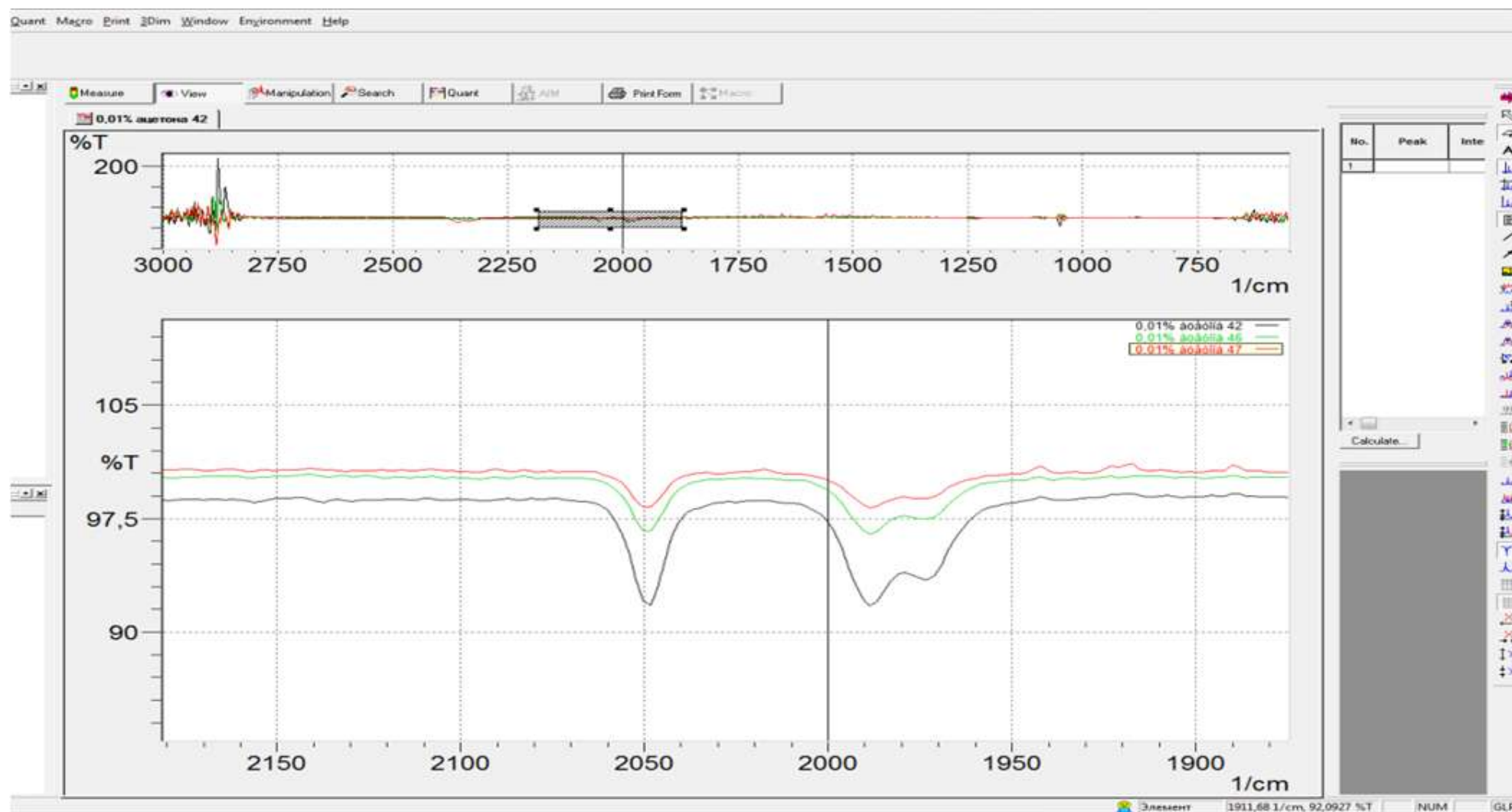
5. Предполагается использовать результаты в ИК-спектроскопии, где необходим онлайн мониторинг химических реакций и процессов при обычных условиях среды (производство удобрений, фармацевтическая и нефтехимическая промышленность).

6. Проведены опыты по установке алмазной НПВО-призмы в волоконно-оптический зонда основе ИК-световодов, сделаны исследования данного зонда на различных объектах с помощью ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu), выявлены наиболее оптимальный режим работы НПВО-приставки в зависимости от ее геометрии, проведены исследования с помощью КРТ- детектора на системах «этиловый спирт-ацетон» и системе «C₈H₈Fe(CO)₃ - этиловый спирт». Достигнута максимальная чувствительность зонда 0,004 мол/л.

Библиографический список

- [1] L. Zhukova, A. Korsakov, A. Chazov, D. Vrublevsky, V. Zhukov. «Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2-40 μm ». *Applied Optics*. **2012**. Vol.51. No.13. P.2414-2418.
- [2] A. Korsakov, http://www.ihte.uran.ru/info/dissertationsoviet/dissertations.php?loc=0&dssprt_id=47
- [3] Korsakov A.S., Grebneva A.A., Zhukova L.V., Chazov A.I., Bulatov N.K. Optical monocrystal. *Patent of Russian Federation No. 2413253*. Stat. 24 February 2009. Publ. 27 February **2011**. Bull. No. 6.
- [4] Chazov A.I., Zhukova L.V., Korsakov A.S., Zhukov V.V. Singlemode double-layered crystalline IR fiber. *Patent of Russian Federation No. 2413257*. Stat. 24 February 2009. Publ. 27 February **2011**. Bull. No. 6.
- [5] Zhukova L.V., Zhukov V.V., Shulgin B.V., Korsakov A.S. Method for producing a double-layer fiber scintillator. *Patent of Russian Federation No. 2411280*. Stat. 8 April 2008. Publ. 10 February **2011**. Bull. No. 4.

Приложение 1



Спектр $C_8H_8Fe(CO)_3$ растворённого в этиловом спирте (сверху вниз 0,004, 0,007, 0,01 моль/л)